

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-038274

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

B05C 11/02  
B01J 19/08  
B02C 19/18  
B05C 9/12  
B05D 3/00  
B05D 3/12

(21)Application number : 2000-150341

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 22.05.2000

(72)Inventor : AKETO JUN

(30)Priority

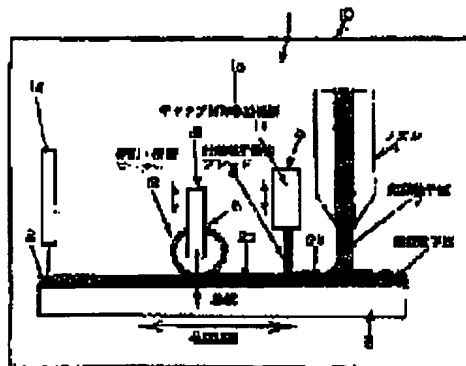
Priority number : 11142049 Priority date : 21.05.1999 Priority country : JP

(54) METHOD FOR LEVELED FILM FORMATION OF SUPERFINE PARTICLE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a leveled film of a superfine particle material which enables formation of a film in which superfine particle material is sufficiently bonded, whose structure is dense, and which has a smooth surface and an even density.

SOLUTION: In a superfine particle material-based film formation method for forming a film 2 of an ultrafine particle material 7 from a deposited material of the superfine particle material formed by supplying the superfine particle material to the substrate 3, the film is formed by carrying out a leveling process one or more times to level the surface of the deposited material 2a of the superfine particle material supplied to the substrate.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3740523号

(P3740523)

(45) 発行日 平成18年2月1日(2006.2.1)

(24) 登録日 平成17年11月18日(2005.11.18)

(51) Int. Cl.

F I

B05C 11/02 (2006.01)

B05C 11/02

B01J 19/08 (2006.01)

B01J 19/08

F

B02C 19/18 (2006.01)

B01J 19/08

H

B05C 9/12 (2006.01)

B02C 19/18

B05D 3/00 (2006.01)

B05C 9/12

請求項の数 16 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-150341 (P2000-150341)

(22) 出願日 平成12年5月22日(2000.5.22)

(65) 公開番号 特開2001-38274 (P2001-38274A)

(49) 公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

審査請求日 平成12年5月22日(2000.5.22)

審査番号 不願2002-14229 (P2002-14229/J1)

審査請求日 平成14年7月26日(2002.7.26)

(31) 優先権主張番号 特願平11-142049

(32) 優先日 平成11年5月21日(1999.5.21)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 明渡 純

茨城県つくば市並木1丁目2番地 工業技術院機械技術研究所内

合衆体

審判長 栗林 敏彦

審判官 長谷川 一郎

審判官 清田 栄孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超微粒子材料平坦化成膜方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成した前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜方法であって、前記基板上に供給された超微粒子材料に機械的衝撃力を負荷して粉碎して前記超微粒子材料を接合させた単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表層部分を掻き取り、研削、研磨または押圧により平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成することを特徴とする超微粒子材料平坦化成膜方法。

【請求項 2】

前記機械的衝撃力の負荷は、静電界やガス搬送により超微粒子材料を加速して前記基板上の超微粒子材料に吹き付けて衝突させるか、高速回転する高強度のブラシやローラー或いは高速に上下運動する圧針や爆発の圧縮力を利用した高速に移動するピストンなどを用いてまたは超音波を作用させて前記基板上の前記堆積膜に機械的衝撃力を加えることを特徴とする請求項 1 記載の超微粒子材料平坦化成膜方法。

【請求項 3】

前記超微粒子材料に加える機械的衝撃力に応じて、使用する超微粒子材料の機械的強度または脆性破壊強度を上述の機械的衝撃力で粉碎が容易に起こるように、前記超微粒子材料を処理することを特徴とする請求項 1 記載の超微粒子材料平坦化成膜方法。

【請求項 4】

前記処理は原料超微粒子材料の仮焼き温度を変えて調整するか、数十 nm 程度の粒徑に

10

20

調整された微細な超微粒子材料を加熱し、粒径で50nm～1μm程度の2次粒子に凝集させるか、或いは使用する超微粒子材料に粉碎が容易に生じるように長時間ボールミル、ジェットミル、振動ミル、遊星ミル、ビーズミルなどの壊砕機或いは粉碎機にかけてクラックなどを予め形成しておくことを特徴とする請求項3記載の超微粒子材料平坦化成膜方法。

【請求項5】

超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成した前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜方法であって、前記基板上に供給された超微粒子材料にイオンビームやプラズマなどを照射した単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表層部分を掻き取り、研削、研磨または押圧により平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成することを特徴とする超微粒子材料平坦化成膜方法。

10

【請求項6】

超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成し、前記基板上に供給された前記超微粒子材料の単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表面を平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成する前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜装置であって、前記堆積膜を形成する超微粒子材料に機械的衝撃力を負荷する機械的衝撃力負荷装置を備えるとともに前記平坦化工程を行う平坦化装置は前記基板上に供給された前記超微粒子材料単層の堆積膜の表層部分を掻き取り、研削、研磨または押圧する装置を備えることを特徴とする超微粒子材料平坦化成膜装置。

20

【請求項7】

超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成し、前記基板上に供給された前記超微粒子材料の単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表面を平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成する前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜装置であって、前記堆積膜を形成する超微粒子材料にイオンビームまたはプラズマを照射する照射装置を備えるとともに前記平坦化工程を行う平坦化装置は前記基板上に供給された前記超微粒子材料単層の堆積膜の表層部分を掻き取り、研削、研磨または押圧する装置を備えることを特徴とする超微粒子材料平坦化成膜装置。

30

【請求項8】

超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成した前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜方法であって、前記基板上に供給された前記超微粒子材料の単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表面を平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成することとし、前記平坦化工程は、前記堆積膜に対して研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子を前記超微粒子材料の堆積膜表面に斜めの入射角度で吹き付けて前記堆積膜の表面を平坦にする工程であることを特徴とする超微粒子材料平坦化成膜方法。

【請求項9】

前記平坦化用の微粒子を静電界やガスを用いて加速し前記超微粒子材料の堆積膜表面に吹き付けることを特徴とする請求項8記載の超微粒子材料平坦化成膜方法。

40

【請求項10】

前記平坦化用の微粒子の吹き付け流れの前記基板への前記入射角度を-60度から-5度または+5度から+60度にすることを特徴とする請求項8記載の超微粒子材料平坦化成膜方法。

【請求項11】

前記平坦化用の微粒子が前記超微粒子材料と同一組成であることを特徴とする請求項8記載の超微粒子材料平坦化成膜方法。

【請求項12】

50

前記平坦化用の微粒子が前記超微粒子材料より粒径が大きい微粒子であることを特徴とする請求項 8 記載の超微粒子材料平坦化成膜方法。

【請求項 13】

前記平坦化用の微粒子が前記超微粒子材料より硬度が高い微粒子であることを特徴とする請求項 8 記載の超微粒子平坦化成膜方法。

【請求項 14】

超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成し、前記基板上に供給された前記超微粒子材料の単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表面を平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成する前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜装置であって、前記平坦化工程を行う平坦化装置は前記堆積膜に対して研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子を前記超微粒子材料の堆積膜表面に斜めの入射角度で入射するように構成したことを特徴とする超微粒子材料平坦化成膜装置。

10

【請求項 15】

前記超微粒子材料と前記超微粒子材料の堆積膜に対して研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子を同時にまたは別々にノズルや静電加速銃その他の吹き付け装置から基板に噴射する機構を有し、前記吹き付け装置の噴射の中心軸が前記基板表面に対して、 $-60$ 度から $-5$ 度または $+5$ 度から $+60$ 度の入射角度範囲に配置されていることを特徴とする請求項 14 記載の超微粒子材料平坦化成膜装置。

【請求項 16】

20

前記超微粒子材料と前記超微粒子材料の堆積膜に対して研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子を同時にあるいは別々にノズルや静電加速銃その他の吹き付け装置から基板に対し噴射し、前記吹き付け装置から噴射される前記超微粒子材料または平坦化の微粒子材料の流れが、前記吹き付け装置の噴射の中心軸のまわりに入射角度 $-60$ 度から $-5$ 度または $+5$ 度から $+60$ 度の広がりをもつことを特徴とする請求項 14 記載の超微粒子材料平坦化成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明はセラミックス材料や金属材料などの $100\mu\text{m}$ 以下の超微粒子材料を基板上に供給して成膜する技術に関するものである。このような超微粒子材料膜の成膜技術は機能性セラミックス薄膜や金属薄膜を基板上に製造する分野において使用される。

30

【0002】

【従来の技術】

超微粒子材料製の膜を製造する技術の一つとして、超微粒子材料を搬送ガスと混合して、ノズルより基板上に吹き付け、膜を形成する超微粒子膜成膜法が知られている。

【0003】

【解決すべき課題】

しかるに、この従来の超微粒子膜成膜法においては、表面の不平滑性、不平坦性、密度の不均一性などの問題があった。例えば、従来の超微粒子膜成膜法においては、使用する超微粒子材料中に吹き付けによっては成膜することのできない物理的性状（ $1\mu\text{m}$ 以上の大きな粒径、加速不足の微粒子材料など）の不良粒子が混入して、これが吹き付けによって基板上の超微粒子材料の堆積物にも混入するという問題があった。

40

【0004】

すなわち膜の堆積途中に噴射される超微粒子材料中に粒径が大きく十分な速度を持っていない粒子 31（不良粒子 31）が含まれていると、図 9（a）に模式的に示し、かつ図 10（a）に断面を顕微鏡写真で示すように、粒径が大きい不良粒子 31 が成長途中の堆積物 32 の表面に沈着し、これがマスクとなって、その後この沈着した不良粒子 31 の表面には堆積は起こらず、洗浄後には図 9 a 及び図 10 b に示すように、膜 33 が欠けたように形成されない窪み部分 34 が発生してしまう。また、図 11 の膜表面の顕微鏡写真に示

50

すように、膜の表面も非常に荒れたものとなり、その後の堆積にも悪影響を及ぼす。また、不良粒子は堆積物 3 2 中で浮いた状態になるので、組織が緻密にならず、後続の吹き付けられた超微粒子材料によって堆積物の表面が侵食され、やはり図 9 (b) に示すように、膜 3 3 が欠けたように形成されない窪み部分 3 4 が発生してしまい、膜の表面も荒れたものとなり、その後の堆積にも悪影響を及ぼす。またこのことは、形成された膜の微細構造にも悪影響を及ぼし、一般に均質に制御された膜の微細組織が重要となる電子セラミクス材料などに本手法を適用する場合、優れた電気特性を期待できないなどの問題点があった。

#### 【0005】

この他、実際の成膜を行うと、ノズルから噴射される微粒子の量を均一・一定にすることは困難で、膜厚が場所によってばらつくなどの問題があり、均質な膜厚制御や表面粗さの制御が困難であり、したがって、特性の均一な良質の膜を形成する際に大きな傷害となる。またこのような膜厚の不均一さや表面の荒れは、本手法を光学薄膜に適用する場合、大きな問題になっていた。

#### 【0006】

このようなことから、膜内の超微粒子材料の接合が充分で、組織が緻密であり表面が平滑であり、密度の均一な膜を製造することができる超微粒子材料の成膜技術の開発が望まれている。

#### 【0007】

この発明は上記の如き事情に鑑みてなされたものであって、膜内の超微粒子材料の接合が充分で、組織が緻密であり、特に表面が平滑であり、かつ密度の均一な膜を製造することができる超微粒子材料成膜装置を提供することを目的とするものである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

この目的に対応してこの発明の超微粒子材料平坦化成膜方法は、超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成した前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜方法であって、前記基板上に供給された超微粒子材料に機械的衝撃力を負荷して粉碎して前記超微粒子材料を接合させた単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表層部分を掻き取り、研削、研磨または押圧により平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成すること、および、超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成した前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜方法であって、前記基板上に供給された超微粒子材料にイオンビームやプラズマなどを照射した単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表層部分を掻き取り、研削、研磨または押圧により平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成すること、を特徴とする。 30

#### 【0009】

またこの発明の超微粒子材料平坦化成膜装置は、超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成し、前記基板上に供給された前記超微粒子材料の単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表面を平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成する前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜装置であって、前記堆積膜を形成する超微粒子材料に機械的衝撃力を負荷する機械的衝撃力負荷装置を備えるとともに前記平坦化工程を行う平坦化装置は前記基板上に供給された前記超微粒子材料単層の堆積膜の表層部分を掻き取り、研削、研磨または押圧する装置を備えること、および、超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成し、前記基板上に供給された前記超微粒子材料の単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表面を平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成する前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜装置であって、前記堆積膜を形成する超微粒子材料にイオンビームまたはプラズマを照射する照 40 50

射装置を備えるとともに前記平坦化工程を行う平坦化装置は前記基板上に供給された前記超微粒子材料単層の堆積膜の表面部分を掻き取り、研削、研磨または押圧する装置を備えること、を特徴としている。

#### 【0010】

またこの発明の超微粒子材料平坦化成膜方法は、超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成した前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜方法であって、前記基板上に供給された前記超微粒子材料の単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表面を平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成することとし、前記平坦化工程は、前記堆積膜に対して研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子を前記超微粒子材料の堆積膜表面に斜めの入射角度で吹き付けて前記堆積膜の表面を平坦にする工程であることを特徴としている。

10

#### 【0011】

またこの発明の超微粒子材料平坦化成膜装置は、超微粒子材料を搬送ガスと混合してノズルにより吹き付けて基板上に供給して形成し、前記基板上に供給された前記超微粒子材料の単層の堆積膜を形成する堆積膜形成工程と形成された単層の堆積膜の表面を平坦にする平坦化工程との組合せを複数回繰り返して前記膜を形成する前記超微粒子材料の堆積膜から前記超微粒子材料の膜を形成する超微粒子材料成膜装置であって、前記平坦化工程を行う平坦化装置は前記堆積膜に対して研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子を前記超微粒子材料の堆積膜表面に斜めの入射角度で入射するように構成したことを特徴としている。

20

#### 【0012】

##### 【実施の態様】

以下この発明の詳細を一実施例を示す図面について説明する。

#### 【0013】

図1において、1は超微粒子材料平坦化成膜装置である。超微粒子材料平坦化成膜装置1はチャンパー10内に基板3と超微粒子材料供給装置の一例としてノズル4とを配設している。基板3は形成された膜を支持するためのものである。さらに堆積膜2aを平坦化するための平坦化装置15として付着粒子除去装置5と膜面加工装置6を基板の移動経路に沿って配設している。チャンパー10としては内部が減圧可能な真空チャンパーを使用することができる。チャンパー10として真空チャンパーを使用した場合の真空度は10～200torr程度、好ましくは100torr程度である。

30

#### 【0014】

ノズル4は超微粒子材料を基板3上に供給して堆積させて堆積膜2aを形成するものである。基板3は基板駆動装置（図示せず）に取り付けられ、基板駆動装置に駆動されてチャンパー内で変位可能である。ノズル4もチャンパー内で変位可能に構成してもよい。超微粒子材料の基板3上への供給は、搬送ガスとノズル4を用いて噴射するものの他に、超微粒子材料の種類や他の条件に応じて微振動を与えてスリットから超微粒子材料を流出させるなど、噴射以外の方法によってもよい。

#### 【0015】

付着粒子除去装置5は基板3上に供給されて形成された超微粒子材料7の堆積膜2aの表面を掻いて表面をならし表面から突出している径の大きい超微粒子材料や或いは膜面の表面に浮き出している超微粒子材料等の不良粒子を掻き出して除去するものである。付着粒子除去装置5は付着粒子除去ブレード8とギャップ制御機構11とを備えている。付着粒子除去ブレード8は硬質ゴムや金属板でできていて、ノズル4の近傍に位置し、基板3との相対運動を利用してノズル4から基板3上に供給された超微粒子材料の堆積膜2aの表面部分を掻きならして不良粒子の沈着粒子や付着粒子を掻き出して除去して表面掻き取り膜2bを形成する。付着粒子除去ブレード8による堆積膜2aの表面部分の掻き取り量は付着粒子除去ブレード8と基板3との隙間の間隔を調整することによってなされ、その調整はギャップ制御機構11を動作させて付着粒子除去ブレード8を駆動して行う。

40

50

## 【0016】

付着粒子除去ブレード8によって表面を所要量だけ掻き取られて形成された表面掻き取り膜2bは次に膜面加工装置6によって加工を受ける。膜面加工装置6は研削・研磨ローラー12とギャップ制御機構13とを備えている。研削・研磨ローラー12は研磨用のブラシや研磨材で形成したローラーで構成されていて、これを基板の走査速度に応じて回転させながら表面掻き取り膜2bの表面に接触させ、形成された表面掻き取り膜2bを研磨、研削することで膜厚の制御を行い完成した膜2を得る。このとき、光学式変位計やエアーマイクロ変位計などの変位計14などを用いて研削前、研削後の膜厚を測定し、これに応じて、堆積膜2aや表面掻き取り膜2bの表面と研削・研磨ローラー12や付着粒子除去ブレード8との隙間（ギャップ）を制御する。このときのギャップや押しつけ圧の調整は、ギャップ制御機構11、13を用いて行う。

10

## 【0017】

なお、上記した実施例は、基板3に供給された超微粒子材料7の堆積膜2aに対して付着粒子除去装置5による表面掻き取り膜2bを形成する加工と、次に膜面加工装置6による完成した膜2を得る加工との2つの加工を併用したものであるが、膜2と同じものが一加工で得られる場合は付着粒子除去装置5による加工と膜面加工装置6による加工のいずれか一方だけで済ませることもできる。

## 【0018】

また、成膜中に膜面を研磨、研削することにより発生する粉塵を積極的に除去するために、膜面の研磨、研削部位に近接して、ガスジェットを噴射するためにノズルを設けたり、或いは粉塵吸引機構を設けた構成にしてもよい。

20

## 【0019】

また、超微粒子材料として金属超微粒子材料を用いる場合は、脆性材料であるセラミックスの場合よりも、膜の緻密化に注意を払う必要があることから、ローラーを用いて堆積膜2aの表面を押しつけ、金属の塑性変形を利用して、膜表面の平坦化を図ることが有利な場合もある。この場合に使用するローラーは研削・研磨ローラー12に代替して設置される。

## 【0020】

基板上に供給された超微粒子材料の堆積物の表層部分を均し若しくは掻き取り、研削若しくは研磨または押圧する平坦化工程は、超微粒子材料供給装置から超微粒子材料が基板上に1回供給されて単層構造の堆積膜2aが形成される毎にその単層構造の堆積膜に対して加えられ、そのような超微粒子材料の1回の供給による単層構造の堆積膜の形成と、その単層構造の堆積膜に対して加えられる平坦化工程との組合せを複数回繰返すものである。

30

## 【0021】

前者の単層構造の堆積膜の形成毎に平坦化工程を加える場合には、完成した膜を内部まで緻密化させるのに有利である。

## 【0022】

以上説明した実施例では、超微粒子膜は基板上に堆積された堆積膜2aに対して均し若しくは掻き取り、研削若しくは研磨し、または押圧する等の平坦化工程を加えているが、これ以外に原料である超微粒子材料あるいは堆積中の膜表面に、イオンビームやプラズマなどを、照射し、超微粒子材料あるいは堆積中の膜表面を活性化することで、堆積膜を構成する超微粒子材料同士あるいは膜表面とを低温で接合させて、成膜する成膜法（平成10年特許願第208998号参照）の場合や堆積膜に機械的衝撃力を負荷して超微粒子材料を粉砕して堆積膜を構成する超微粒子材料を接合させて成膜する成膜法（平成11年特許出願117328号参照）の場合もこの発明を適用し図2に示すようなプラズマイオンビーム発生装置35をも備える超微粒子材料平坦化成膜装置1aを用いて、超微粒子材料あるいは堆積中の膜表面に、イオンビームやプラズマなどを照射して形成された膜、あるいは、超微粒子材料に静電界やガス搬送により超微粒子材料を加速して基板上の超微粒子材料に吹き付けて衝突させるか、高速回転するブラシやローラー或いは高速に上下動する圧

40

50

針や爆発力を利用した高速に移動するピストンなどを用いてまたは超音波を作用させて機械的衝撃力を負荷して超微粒子材料を低温接合させて形成された膜に対して、均し若しくは掻き取り、研削若しくは研磨または押圧する工程を加えてもよく、または基板上の堆積膜、掻き取り膜、もしくは研削、研磨された膜に対して、機械的衝撃力負荷装置 16 を使用して機械的衝撃力を負荷して堆積膜を構成する超微粒子材料を粉碎して接合させて膜を完成させてもよい。この機械的衝撃力の負荷は、静電界やガス搬送により超微粒子材料を加速して前記基板上の超微粒子材料に吹き付けて衝突させるか、高速回転する高強度のブラシやローラー或いは高速に上下運動する圧針や爆発の圧縮力を利用した高速に移動するピストンなどを用いてまたは超音波を作用させて前記基板上の前記堆積膜に機械的衝撃力を加える。堆積膜に機械的衝撃力を負荷して超微粒子材料を粉碎して堆積膜を構成する超微粒子材料を接合させる場合は、超微粒子材料に加える機械的衝撃力に応じて、使用する超微粒子材料を上述の機械的衝撃力で粉碎が容易に起こるように前記超微粒子材料を処理してもよい。その処理は原料超微粒子材料の仮焼き温度を変えて調整するか、数十 nm 程度の粒径に調整された超微粒子材料を加熱し、粒径で数 50 nm ~ 1  $\mu$ m 程度の 2 次粒子に凝集させるか、或いは使用する超微粒子材料に粉碎が容易に生じるように長時間ボールミル、ジェットミル、振動ミル、遊星ミル、ビーズミルなどの壊砕機或いは粉碎機にかけてクラックなどを予め形成しておく。

#### 【0023】

こうしてこの発明ではノズルから供給された堆積膜に対して表面を均し若しくは掻き取り、研削若しくは研磨または押圧して不良粒子を除去し、平滑にする。さらに、堆積膜を押圧して膜 2 を形成する場合は堆積膜 2 a や表面掻き取り膜 2 b を、または表面掻き取り膜 2 b に研削や研磨加工を加えた後に、押圧装置を使用して押圧する。押圧装置の一例としては図 1 に示す研削・研磨ローラー 12 に替えて、ローラーの円周面を鏡面に仕上げた押圧ローラーを使用する。

#### 【0024】

図 3 に示すものは、この発明の他の実施例に係る超微粒子材料平坦化成膜装置 1 b である。超微粒子材料平坦化成膜装置 1 b は平坦化装置 15 として吹き付け装置 21 を使用する点で先の第 1 の実施例における超微粒子材料平坦化成膜装置 1 と異なっている。吹き付け装置 21 は平坦化用の微粒子 22 を堆積膜 2 a に噴射して堆積膜 2 a の表面を研磨、研削して平坦化し平坦化膜 2 c を得るものである。平坦化用の微粒子 22 は堆積膜 2 a に対して研磨、研削作用のある微粒子材料である。平坦化用の微粒子 22 は超微粒子材料 7 と一緒に混合状態で基板 3 に吹き付けられ、または平坦化用の微粒子 22 は吹き付け装置 21 を使用してノズル 4 による超微粒子材料 7 とは別に吹き付けられる。図 3 に示すものは超微粒子材料 7 と平坦化用の微粒子 22 が別に吹き付けられる例である。吹き付け装置 21 は図 1 に示す第 1 の実施例における超微粒子材料平坦化成膜装置 1 における付着粒子除去装置 5、膜面加工装置 6 に代替して、または付着粒子除去装置 5、膜面加工装置 6 と併用して用いるものである。吹き付け装置 21 としてはノズルや静電加速銃を用いることができる。吹き付け装置 21 は平坦化用の微粒子 22 を図 4 に示すように、噴射の中心軸 23 が基板 3 の表面の垂線 24 に対して -60 度から -5 度、または +5 度から +60 度の入射角度  $\alpha$  の範囲にあるように斜めに入射するように配置される。このとき使用する吹き付け装置 21 の一例を図 8 a に示す。または図 7 (a) に示すように吹き付け装置 21 から噴射される平坦化用の微粒子 22 の流れは吹き付け装置 21 からの流れの中心の周りに -60 度から -5 度または +5 度から +60 度の広がりをもつように末広状に構成される。このとき使用する吹き付け装置 21 の一例を図 8 a に示す。

#### 【0025】

平坦化用の微粒子 22 と超微粒子材料 7 とは同じ組成にすれば形成される膜 2 に不純物が混入するのを避けることができる。また平坦化用の微粒子 22 は超微粒子材料 7 よりも粒径が大きいことが望ましく、さらに平坦化用の微粒子 22 は超微粒子材料 7 よりも硬度が高い場合は研削、研磨効果を高めることができる。

#### 【0026】



このような装置を使用して超微粒子材料膜の平坦化は次のようにしてなされる。この発明は、超微粒子材料が基板上に衝突することにより、その場で超微粒子が相互に再結合を起こし低温で厚膜形成する成膜法で、上記超微粒子材料の堆積膜の表面を平坦化処理することにより緻密で均質性や透明性などに優れた膜を得るものである。この時、微粒子材料の堆積膜を平坦化する行程として、研磨・研削作用のある平坦化用の微粒子を前記堆積膜表面に斜めから吹き付けることで研磨、研削し、平坦かつ滑らかな表面を得て、その後、その表面に新たな超微粒子を堆積させ同じ行程を繰り返すことで膜厚を増加させていく。さらに、前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子の組成を成膜に用いる前記超微粒子材料の組成と一致させておけば、不純物の混入を排除することが可能となる。

【0027】

吹き付け方の一例としては図5に示すように、ノズル4と吹き付け装置21を別々に使用し、超微粒子材料7をノズル4を通して、かつ平坦化用の微粒子22を吹き付け装置21を通して基板3上の同一点に吹き付ける。

【0028】

この場合の前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子22の前記堆積膜2a表面への吹き付け角度は、もし、0度（前記基板表面に対して直角）の場合は、研削作用はあるものの前記堆積膜への衝撃作用の方が強く、形成された膜にダメージを与えやすく、さらに削られる場所も空間的に不均一かつ不連続になるため、平坦かつ滑らかな表面を得ることはできない。これに対して、前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子が基板表面に対して斜めから吹き付けられるときは、前記堆積膜への衝撃作用は小さくなり、代わりに前記堆積膜への研磨、研削作用は大きくなり、前記堆積膜表面は空間的に一様に研磨、研削されるため、平坦かつ滑らかな表面を得ることができる。しかしながら、前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子の前記堆積膜表面への吹き付け角度が大きくなり過ぎると、研磨、研削作用は著しく低下する。

【0029】

従って、前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子の前記堆積膜表面への吹き付け角度は、上記研磨、研削効果の度合いと前記堆積膜表面へのダメージを考慮すると、最適な吹き付け角度は使用する前記超微粒子材料と前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子の材質に依存するが、基板への入射角度でおよそ-60度から-5度または+5度から+60度の入射角度範囲にあることが望ましい。ここで、前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子の前記堆積膜表面への吹き付けは、前記研磨、研削作用のある微粒子をガスと混合してノズルから噴射させるか、帯電させて静電的に加速して吹き付ければよい。

【0030】

但し、上記図5に示す実施例のように、超微粒子材料7と平坦化用の微粒子22を基板3上の同じ場所に吹き付けると、堆積膜2aを形成するための超微粒子材料7の流れが平坦化用の微粒子22の流れに乱され、他の条件によっては安定した成膜が行えない場合がある。そこで図6に示すように、超微粒子材料7と平坦化用の微粒子22とで基板3上での吹き付け位置にオフセットを与えるか或いはバルブ25、26と切り替えバルブ制御装置27を用いて、超微粒子材料7と平坦化用の微粒子22の流れを空間的或いは時間的に分離することで、相互の影響を無くし、超微粒子材料7による堆積膜2aの形成と平坦化用の微粒子22による平坦化作用をそれぞれ完全に行わせる。

【0031】

さらに、前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子はノズルや静電加速銃によってビーム状にして基板に吹き付けられるが、前記ノズルや静電加速銃の噴射条件を調整することで図7aに示すように前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子の流れが、前記ノズルや静電加速銃からの流れの中心軸の周りに-60度から-5度または+5度から+60度の広がりを持って末広状に吹き付けられても同様の効果が得られる。

【0032】

この図7aに示す拡散状の吹き付けは、平坦化用の微粒子22についてだけ行ってもよいが、平坦化用の微粒子22と超微粒子材料7を混合して形成した混合粒子材料について行

10

20

30

40

50

ってもよい。この場合はノズル４を使用した超微粒子材料７単独の吹き付けは省略することができる。混合粒子材料を構成するときは、前述のように平坦化用の微粒子２２は超微粒子材料７より粒径が大きい方が研削、研磨作用に有効であるので、この場合は、図７ｂに示すように混合粒子材料はその粒径分布パターン中に平坦化用の微粒子２２が形成する粒径ピークと超微粒子材料７が形成する粒径ピークの２つのピークを持つことになる。

#### 【００３３】

また、前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子は、成膜に用いる前記超微粒子材料と混合し、同一のノズルや静電加速銃から基板または、前記堆積膜表面に噴射すると簡便に平坦かつ滑らかな膜を得ることができるが、超微粒子脆性材料を成膜する場合は、先行特許（特願平１１－１１７３２８号）にもあるように、前記超微粒子材料を粉碎するに足るだけの機械的衝撃力が必要になる。従って、成膜に用いる前記超微粒子材料を吹き付ける装置（ノズルや静電加速銃）と前記研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子を吹き付ける装置（ノズルや静電加速銃）を別々に配置し、成膜に用いる超微粒子材料に応じて、各々の吹き付け装置から噴射される成膜用の前記超微粒子材料と研磨、研削作用のある平坦化用の微粒子をビーム状にし基板に対する入射角度や噴射濃度、噴射時間、タイミングなどを調整すれば、より高い成膜速度でより平坦かつ滑らかな膜を形成できる。

#### 【００３４】

##### 【発明の効果】

以上の説明から明らかな通り、この発明によれば、膜内の超微粒子材料の接合が充分で組織が緻密であり、表面が平滑であり、密度の均一な膜を製造することができる超微粒子材料の成膜技術を得ることができる。また、この発明において金属材料超微粒子膜を上記のように押圧して形成した場合は、このような平坦化は、例えば本手法で圧電材料であるＰＺＴと電極材料である白金、銀などの金属材料を交互に積層し、駆動電圧の低い、積層型圧電アクチュエータなどを構成する場合には重要な意義をもつ技術である。こうして膜の表面が平坦に形成されると、膜の光学特性も改善され、例えばＴ１０２では、膜は光学的に透明になる。

#### 【００３５】

この方法によれば、成膜のための前記超微粒子材料の供給量が安定化しない場合でも、研磨、研削行程により一回の形成膜厚が精密に規定できるため、この操作の繰り返し回数で諸望の膜厚を大面積にわたり均一かつ精密に制御することが可能となる。

#### 【００３６】

##### 【図面の簡単な説明】

【図１】この発明の超微粒子材料平坦化成膜装置を示す構成説明図

【図２】この発明の他の実施例に係る超微粒子材料平坦化成膜装置を示す構成説明図

【図３】この発明の他の実施例に係る超微粒子材料平坦化成膜装置を示す構成説明図

【図４】平坦化用の微粒子の入射角度を示す説明図

【図５】超微粒子材料と平坦化用の微粒子の吹き付け装置を示す説明図

【図６】超微粒子材料と平坦化用の微粒子の吹き付け装置を示す説明図

【図７】超微粒子材料と平坦化用の微粒子の吹き付け装置を示す説明図

【図８】吹き付け装置を示す縦断説明図

【図９】膜面の縦断面を示す説明図

【図１０】膜面を示す顕微鏡写真

【図１１】従来の膜面を示す顕微鏡写真

##### 【符号の説明】

１ ａ 超微粒子材料平坦化成膜装置

１ ｂ 超微粒子材料平坦化成膜装置

２ 膜

２ ａ 堆積膜

２ ｂ 表面掻き取り膜

２ ｃ 平坦化膜

10

20

30

40

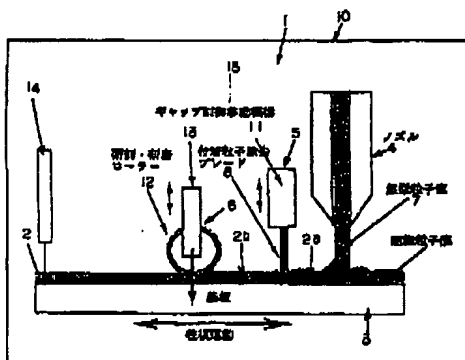
50

- 3 基板
- 4 ノズル
- 5 付着粒子除去装置
- 6 膜面加工装置
- 7 超微粒子材料
- 8 付着粒子除去ブレード
- 10 チャンバー
- 11 ギャップ制御機構
- 12 研削・研磨ローラー
- 13 ギャップ制御機構
- 14 変位計
- 15 平坦化装置
- 16 機械的衝撃負荷装置
- 21 吹き付け装置
- 22 平坦化用の微粒子
- 23 噴射の中心
- 25 バルブ
- 26 バルブ
- 27 切り替えバルブ制御装置
- 31 不良粒子
- 32 堆積物
- 33 膜
- 34 窪み部分

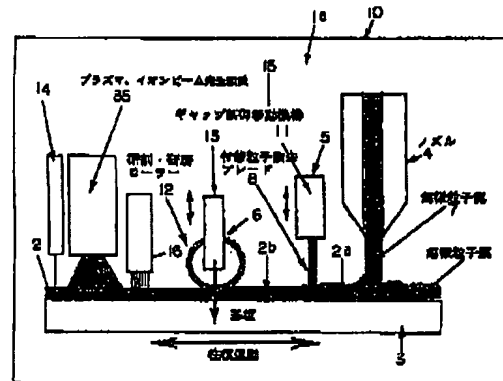
10

20

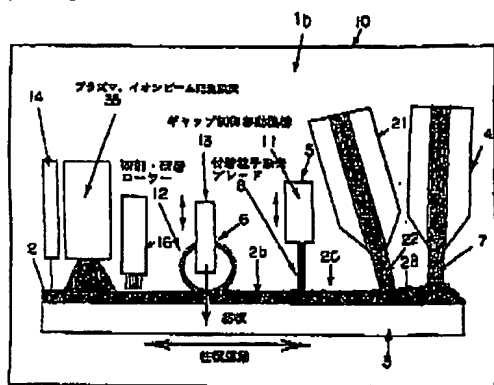
【図 1】



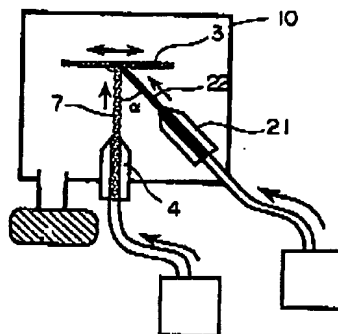
【図 2】



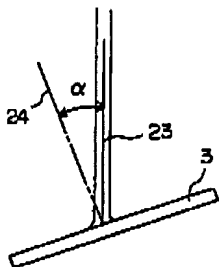
【図 3】



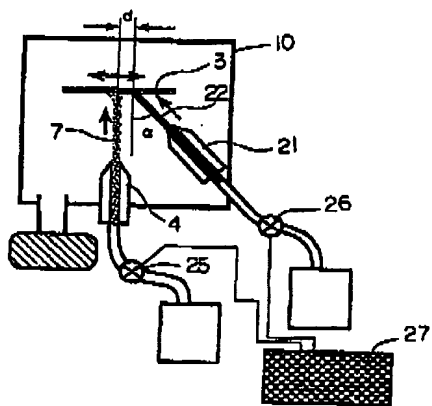
【図 5】



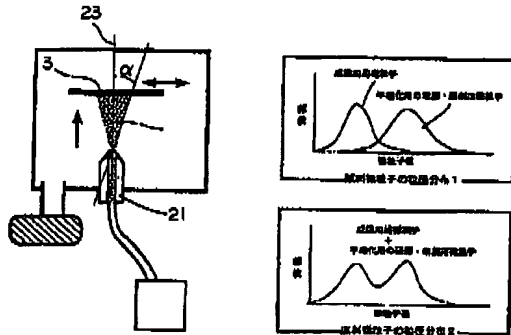
【図 4】



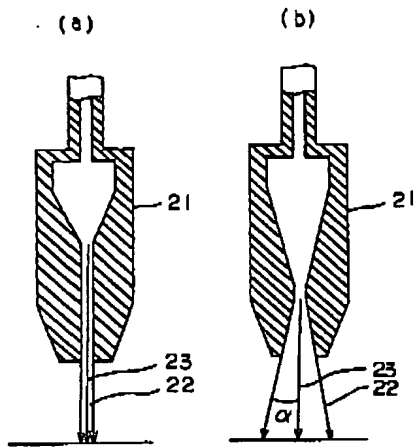
【図 6】



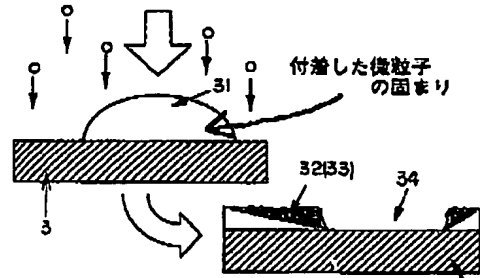
【図 7】



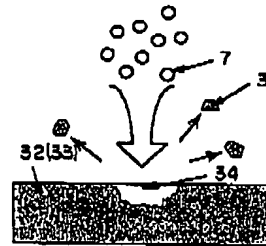
【図 8】



【図 9】

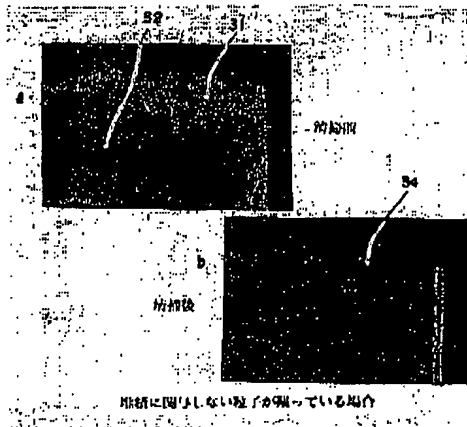


(a) 付着した微粒子が正常な堆積を妨害する

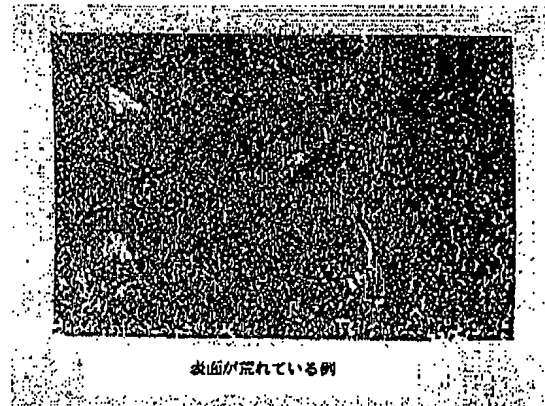


(b) 微粒子で堆積物表面が浸食される

【図 10】



【図 11】



---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.

F I

B 0 5 D 3/12 (2006.01)

B 0 5 D 3/00

F

B 0 5 D 3/12

(56)参考文献 特開平 11-97392 (JP, A)  
特開平 6-116743 (JP, A)  
特開平 10-158828 (JP, A)  
特開平 10-161130 (JP, A)  
特公昭 60-38193 (JP, B2)  
特開平 10-12140 (JP, A)  
特開平 6-285063 (JP, A)  
特開平 10-160574 (JP, A)  
特開昭 59-223739 (JP, A)  
特公平 3-50671 (JP, B2)  
実公昭 60-17707 (JP, Y2)